

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-128734

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.CI.

C08F265/06
B32B 27/30
C08J 5/18
// C08L 51:00

(21)Application number : 2001-325338

(71)Applicant : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.10.2001

(72)Inventor : MATSUMURA YOICHI
MATSUMOTO SHIGEMI

(54) METHACRYLIC RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN LOW TEMPERATURE PROCESSING CHARACTERISTIC AND SCRATCH RESISTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a methacrylic resin composition, capable of easily being processed without getting a damage in the appearance on being laminated to a metal, etc., and processed secondarily, especially as its film in a low temperature, and capable of being formed to the film or a sheet of which laminated article is excellent in weather resistance, scratch resistance and solvent resistance.

SOLUTION: This methacrylic resin composition consists of a methacrylic ester-based copolymer and acrylic acid ester-based cross-linked elastic material particles, wherein, (1) the methacrylic ester-based copolymer consists of the acrylic acid ester-based copolymer having $\leq 25^{\circ}\text{C}$ glass transition temperature and the methacrylic acid ester-based copolymer having $\geq 45^{\circ}\text{C}$ glass transition temperature; (2) the acrylic acid ester-based cross-linked elastomer particles have 500–1,500 Å weight-average particle diameter; (3) the acrylic acid ester-based polymer has a specific graft ratio to the acrylic acid ester-based cross-linked elastomer particles; and (4) the methyl ethyl ketone soluble portion of the methacrylic resin composition has 0.2–0.8 dl/g reduced viscosity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-128734

(P2003-128734A)

(43)公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 F 265/06
B 32 B 27/30
C 08 J 5/18
// C 08 L 51:00

識別記号
CEY

F I
C 08 F 265/06
B 32 B 27/30
C 08 J 5/18
C 08 L 51:00

テ-マ-ト*(参考)
4 F 0 7 1
A 4 F 1 0 0
CEY 4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願2001-325338(P2001-325338)

(22)出願日 平成13年10月23日(2001.10.23)

(71)出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72)発明者 松村陽一
兵庫県高砂市緑丘2丁目9-5
(72)発明者 松本繁美
兵庫県明石市山下町10-35

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低温加工特性、耐擦り傷性に優れるメタクリル系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 金属等に積層され、二次加工される際、特に低温時においてフィルムが外観を損なわず容易に加工が出来、積層品の耐候性・耐擦り傷性・耐溶剤性に優れたフィルム・シートに成形できるメタクリル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 メタクリル酸エステル系共重合体とアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子からなり、(1)メタクリル酸エステル系共重合体が、ガラス転移温度が25°C以下であるアクリル酸エステル系重合体とガラス転移温度が45°C以上であるメタクリル酸エステル系重合体からなり、(2)アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子の重量平均粒子径が500~1500Åであり、

(3)アクリル酸エステル系重合体がアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子へ特定のグラフト率を有し、かつ

(4)メタクリル系樹脂組成物のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度が0.2~0.8dL/g、である樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) メタクリル酸エステル系共重合体85～60重量部及び(B) アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子15～40重量部[(A)と(B)合わせて100重量部]からなるメタクリル系樹脂組成物であって、(1) メタクリル酸エステル系共重合体(A)が、アクリル酸アルキルエステル100～30重量%、メタクリル酸アルキルエステル0～70重量%及び該单量体と共に重合可能なエチレン系不飽和单量体0～20重量%からなる单量体(混合物)を重合してなるガラス転移温度が25℃以下であるアクリル酸エステル系重合体(A-1)5～30重量部、およびメタクリル酸アルキルエステル100～75重量%、アクリル酸アルキルエステル25～0重量%及び該单量体と共に重合可能なエチレン系不飽和单量体0～20重量%からなる单量体(混合物)を重合してなるガラス転移温度が45℃以上であるメタクリル酸エステル系重合体(A-2)30～65重量部[(A-1)と(A-2)合わせて85～60重量部]からなり、(2) アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)が、アクリル酸アルキルエステル100～80重量%、メタクリル酸アルキルエステル20～0重量%の計100重量%及び該单量体と共に重合しうる1分子あたり2個以上の非共役2重結合を有する多官能性单量体0.5～5.0重量%からなる单量体混合物を重合してなり、架橋弹性体粒子の重量平均粒子径が500～1500Åであり、(3) アクリル酸エステル系重合体(A-1)のアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)へのグラフト効率が50重%以上あり、アクリル酸エステル系重合体(A-1)およびメタクリル酸エステル系重合体(A-2)のアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)へのグラフト率が40～200%であり、かつ、(4) メタクリル系樹脂組成物中のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度が0.2～0.8dl/gであるメタクリル系樹脂組成物。

【請求項2】 アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)の重量平均粒子径が400～800Åのアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B-1)と重量平均粒子径が1000～3000Åのアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B-2)とからなりその相加平均が500～1500Åである請求項1記載のメタクリル系樹脂組成物。

【請求項3】 成形体表面の鉛筆硬度が2B以上であり、かつ0℃での引張り破断伸びが20%以上である請求項1または2記載のメタクリル系樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1または2または3記載のメタクリル系樹脂組成物を成形してなるフィルム。

【請求項5】 請求項4記載のフィルムを金属またはプラスチックまたは木材にラミネートしてなる積層品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は金属、プラスチック、木材等に積層され、二次加工される際、特に低温時においてフィルムが外観を損なわず容易に加工が出来、積層品の耐候性、耐擦り傷性、耐溶剤性に優れたフィルム、シート等を容易に提供する樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 メタクリル系樹脂はプラスチックの中でも特に耐候性および透明性に優れ、種々の産業分野、たとえばシート、またはフィルム状に成形し、金属、プラスチック、木材など種々の材料にラミネートして基材の劣化を防止したり、美観を維持したりする分野等に広く用いられている。

【0003】 一方塩ビ鋼板といわれるような鋼板に軟質塩化ビニルフィルムをラミネートしたものは塩化ビニルフィルムの光に対する耐久性に心配があり建築材等として使用されることが難しい状況である。

【0004】 これらのことよりメタクリル系樹脂のフィルムを鋼板にラミネートして使用しようとする試みがなされているが、ラミネートした鋼板を加工する際に低温高速下で折り曲げたりするとフィルムが応力白化したり破れが生じたりして使用できなかった。更に応力白化、破れを防止する目的で低温での伸びの良いフィルムが試みられているが、この場合は耐熱性が低くフィルムがべとついたりブロッキングを生じたり、硬度が低いことにより耐擦り傷性が低下したりして好ましいものではなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 このような状況に鑑み、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、メタクリル酸エステル系共重合体(A)を特定の組成をもつアクリル酸エステル系重合体(A-1)とメタクリル酸エステル系重合体(A-2)の混合物とし、該樹脂中に分散するアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)の組成およびアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)中の多官能性化合物の含有量を特定の範囲にし、メタクリル酸エステル系共重合体(A)を特定のグラフト率でアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)にグラフト共重合せしめることにより、金属等に積層され2次加工される際に低温で高速で折り曲げても応力白化、破れがなく、かつ耐熱性が高く硬度も高いフィルムを形成しうる樹脂組成物が得られることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0006】 即ち、本発明は、(A) メタクリル酸エステル系共重合体85～60重量部及び(B) アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子15～40重量部[(A)と(B)合わせて100重量部]からなるメタクリル系樹脂組成物であって、(1) メタクリル酸エステル系共重合体(A)が、アクリル酸アルキルエステル100～30重量%、メタクリル酸アルキルエステル0～70重量%及び該单量体と共に重合可能なエチレン系不飽和单量体0～20重量%からなる单量体(混合物)を重合してな

るガラス転移温度が25°C以下であるアクリル酸エステル系重合体(A-1)5~30重量部、およびメタクリル酸アルキルエステル100~75重量%、アクリル酸アルキルエステル25~0重量%及び該单量体と共に重合可能なエチレン系不飽和单量体0~20重量%からなる单量体(混合物)を重合してなるガラス転移温度が45°C以上であるメタクリル酸エステル系重合体(A-2)30~65重量部[(A-1)と(A-2)合わせて85~60重量部]からなり、(2)アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)が、アクリル酸アルキルエステル100~80重量%、メタクリル酸アルキルエステル20~0重量%の計100重量%及び該单量体と共に重合しうる1分子あたり2個以上の非共役2重結合を有する多官能性单量体0.5~5.0重量%からなる单量体混合物を重合してなり、架橋弹性体粒子の重量平均粒子径が500~1500Åであり、(3)アクリル酸エステル系重合体(A-1)のアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)へのグラフト効率が50重量%以上であり、アクリル酸エステル系重合体(A-1)およびメタクリル酸エステル系重合体(A-2)のアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)へのグラフト率が40~200%であり、かつ、(4)メタクリル系樹脂組成物中のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度が0.2~0.8d₁/gであるメタクリル系樹脂組成物(請求項1)、アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)の重量平均粒子径が400~800Åのアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B-1)と重量平均粒子径が1000~3000Åのアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B-2)からなりその相加平均が500~1500Åである請求項1記載のメタクリル系樹脂組成物(請求項2)、成形体表面の鉛筆硬度が2B以上あり、かつ0°Cでの引張り破断伸びが20%以上ある請求項1または2記載のメタクリル系樹脂組成物(請求項3)、請求項1または2または3記載のメタクリル系樹脂組成物を成形してなるフィルム(請求項4)及び請求項4記載のフィルムを金属またはプラスチックまたは木材にラミネートしてなる積層品(請求項5)に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるメタクリル酸エステル系共重合体(A)の成分であるアクリル酸エステル系重合体(A-1)はアクリル酸アルキルエステル100~30重量%とメタクリル酸アルキルエステル0~70重量%、および該单量体と共に重合可能なエチレン系不飽和单量体0~20重量%からなる单量体又は单量体混合物を重合させてなるものである。より好ましくはアクリル酸アルキルエステル90~40重量%、メタクリル酸アルキルエステル10~60重量%の範囲である。

【0008】アクリル酸アルキルエステルが30重量%未満では得られるフィルムの伸びが低下して好ましくな

い。またアクリル酸エステル系重合体(A-1)のガラス転移温度[以下T_g(A-1)と記す]としては25°C以下が好ましい。25°Cより高いとフィルムの耐衝撃性が低下して好ましくない。

【0009】T_g(A-1)はアクリル酸エステル系重合体(A-1)の組成からポリマーハンドブック[Polymer Hand Book (J. Brandrup, Interscience 1989)]に記載されている値を使用してFoxの式を用いて算出される。

(PMMA = 105°C, PBA = -54°C)

アクリル酸エステル系重合体(A-1)を構成するアクリル酸アルキルエステルは重合反応性やコストの点よりアルキル基の炭素数が1~12であるものが好ましく、直鎖状でも分岐状でもよい。その具体例としてはたとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等があげられ、これらの单量体は2種以上が併用されてもよい。

【0010】これらと共に重合されるメタクリル酸アルキルエステルは重合反応性やコストの点からアルキル基の炭素数が1~12であるものが好ましく、直鎖状でも分岐状でもよい。その具体例としてはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等があげられ、これらの单量体は2種以上が併用されてもよい。

【0011】上記单量体と共に重合可能なエチレン系不饱和单量体としては、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、スチレン、ビニルトルエン、αメチルスチレン等の芳香族ビニル誘導体、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カルシウム等のアクリル酸およびその塩、β-ヒドロキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のアクリル酸アルキルエster誘導体、メタアクリル酸、メタアクリル酸ナトリウム、メタアクリル酸カルシウム等のメタアクリル酸及びその塩、メタアクリルアミド、β-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタアクリル酸アルキルエステル誘導体等があげられ、これらの单量体は2種以上が併用されてもよい。

【0012】アクリル酸エステル系重合体(A-1)のアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)に対するグラフト効率は50%以上が好ましく、より好ましくは60%以上である。50%未満ではフィルムの伸びが低下したり、耐熱性、硬度が低下して好ましくない。

【0013】本発明に使用されるメタクリル酸エステル

系共重合体のもう一方の成分であるメタクリル酸エステル系重合体(A-2)はメタクリル酸アルキルエステル100~75重量%、アクリル酸アルキルエステル0~25重量%、および該单量体と共に重合可能なエチレン系不饱和单量体0~20重量%からなる单量体(混合物)を重合させてなるものである。より好ましくはメタクリル酸アルキルエステル80重量%以上、アクリル酸アルキルエステル20重量%以下の範囲である。

【0014】アクリル酸アルキルエステルが25重量%を超えると得られるフィルムの耐熱性が低下したり硬度が低下したりして好ましくない。メタクリル酸エステル系重合体(A-2)のガラス転移温度[以下Tg(A-2)と記す]としては45°C以上が好ましい。Tg(A-2)が45°Cよりも低いとフィルムの耐熱性、硬度が低下して好ましくない。Tg(A-2)はTg(A-1)と同様アクリル酸エステル系重合体(A-2)の組成からボリマーハンドブックに記載の値を用いFOXの式を用いて算出される。

【0015】アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、および該单量体と共に重合可能なエチレン系不饱和单量体の具体例は前記アクリル酸エステル系重合体(A-1)に使用したものがあげられる。

【0016】本発明に用いられるアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)はアクリル酸アルキルエステル100~80重量%、メタクリル酸アルキルエステル0~20重量%、該单量体と共に重合可能なエチレン系不饱和单量体0~20重量%(以上合わせて100重量%)及び前記单量体と共に重合しうる1分子あたり2個以上の非共役2重結合を有する多官能性单量体0.5~5.0重量%(前記100重量%に対し)からなる单量体混合物を重合させてなるものである。より好ましくはアクリル酸アルキルエステル100~85重量%、メタクリル酸アルキルエステル15~0重量%の範囲である。アクリル酸アルキルエステルの割合が80重量%未満になるとアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)の性能が低下しフィルムの伸びが低下し、2次加工時に破れたり白化したりして好ましくない。アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)のガラス転移温度が高いと常温以下の衝撃エネルギー吸収の点でも不利であり、ガラス転移温度は0°C以下であることが好ましい。より好ましくは-10°C以下である。

【0017】アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルおよび該单量体と共に重合可能なエチレン系不饱和单量体の具体例は前記樹脂成分アクリル酸エステル系重合体(A-1)に使用したものがあげられる。

【0018】アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)には架橋性の1分子あたり2個以上の非共役な反応性二重結合を有する多官能性单量体が共重合される。該多官能性单量体が共重合されているため、得られる重

合体が架橋重合体となるとともに、未反応の反応性官能基(二重結合)がグラフト交叉点となり、樹脂成分の一定割合がグラフトしたアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)が樹脂成分中に不連続かつ均一に分散する。

【0019】この目的で用いられる多官能性单量体は通常使用されるものでよく、たとえばアリルメタアクリレート、アリルアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジビニルアジベート、ジビニルベンゼンエチレングリコールジメタクリレート、ジェチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジブロビレングリコールジメタクリレート、及びこれらに対応するアクリレート類、などを使用することが出来る。これらの多官能性单量体は2種以上使用してもよい。

【0020】前記多官能性单量体の割合はアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)を構成するアクリル酸エステル单量体100~80重量%、メタクリル酸エステル单量体0~20重量%合わせて100重量%に対して0.5~5重量%である。より好ましくは1.0~3.5重量%の範囲である。0.5重量%未満では得られるフィルムの耐熱性が低下したり、べとついたり、プロッキングを生じたり、耐溶剤性が低下したり、耐応力白化性が悪化して好ましくない。5重量%を超えるとフィルムの伸びが低下したり成形性が悪化したりして好ましくない。

【0021】アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)の重量平均粒子径は500~1500Åの範囲が好ましい。より好ましくは600~1000Åである。500Å未満では伸びが低下したり耐衝撃性が低下したりして好ましくなく、1500Åを超えると応力白化が著しくなり好ましくない。

【0022】さらには平均粒子径が400~800Åのアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B-1)と平均粒子径が1000~3000Åのアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B-2)を混合しその相加平均を500~1500Åの範囲にすることにより耐衝撃性、伸び、耐応力白化性がより向上する。

【0023】本発明のメタクリル系樹脂組成物におけるアクリル酸エステル系重合体(A-1)、メタクリル酸エステル系重合体(A-2)及びアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子(B)合わせて100重量部として、アクリル酸エステル系重合体(A-1)とメタクリル酸エステル系重合体(A-2)の合計は85~60重量部が好ましい。より好ましくは75~65重量部の範囲である。85重量部を超えるとフィルムの耐衝撃性が低下して好ましくなく、60重量部未満では耐熱性が低下したり、プロッキングを生じたりしてフィルムの表面が不均

一になり好ましくない。

【0024】アクリル酸エステル系重合体（A-1）は5～30重量部が好ましい。より好ましくは10～25重量部の範囲である。5重量部未満では伸びが低下して好ましくなく、30重量部以上では耐熱性が低下したり、硬度が低下して好ましくない。

【0025】メタクリル酸エステル系重合体（A-2）は30～65重量部が好ましい。より好ましくは40～60重量部の範囲である、30重量部以下では硬度が低下して好ましくなく、65重量部を超えると伸びが低下したり応力白化して好ましくない。

【0026】アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子（B）は15～40重量部が好ましい。より好ましくは25～35重量部の範囲である。15重量部未満では伸び、耐衝撃性が低下して好ましくなく、40重量部を超えると耐熱性、硬度が低下して好ましくない。

【0027】アクリル酸エステル系重合体（A-1）及びメタクリル酸エステル系重合体（A-2）のアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子（B）へのグラフト率は40～200%が好ましく、70～150%がより好ましい。グラフト率が40%未満ではフィルムの伸びが低下したり表面が不均一になったりして好ましくない。200%を超えると成形加工性が低下したりして好ましくない。

【0028】本発明のメタクリル系樹脂組成物のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度は0.2～0.8[d1/g]（N、N-ジメチルホルムアミド溶液、30°C測定）の範囲が好ましい。0.2[d1/g]未満では伸びが低下したり耐薬品、耐溶剤性が低下したりして好ましくなく、0.8[d1/g]を超えると成形加工性が低下して好ましくない。

【0029】本発明のメタクリル系樹脂組成物の成形体の表面の鉛筆硬度は2B以上であることが好ましい。鉛筆硬度が2Bよりも低いと表面の耐擦り傷性が低くなり、好ましくない。

【0030】本発明のメタクリル系樹脂組成物を成形してなるフィルムをJIS1号ダンベルに打ち抜き、0°CでJISK1173に従い、オートグラフにより引張スピード1000[mm/分]で測定した引っ張り試験の破断伸度（チャック間）は0°Cで20%以上あることが好ましい。破断伸度が20%以下では折り曲げ時に応力破壊が生じて好ましくない。

【0031】本発明のメタクリル系樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、公知の乳化重合法、乳化-懸濁重合法、懸濁重合法、塊状重合法が適用可能であるが、乳化重合法が特に好ましい。

【0032】前記乳化重合法においては通常の重合開始剤が使用される。具体的には例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの無機過酸化物や、クメンハイドロパーAOキサイド、ベンゾイルバーオキサイドなどの有機

過酸化物、更にアゾビスイソブチロニトリルなどの油溶性開始剤も使用される。これらは単独または2種以上組み合わせ用いられる。これらの開始剤は亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート、アスコルビン酸、ヒドロキシアセトン酸、硫酸第一鉄、硫酸第一鉄とエチレンジアミン四酢酸2ナトリウムの錯体などの還元剤と組み合わせた通常のレドックス型開始剤として使用してもよい。

【0033】前記乳化重合に使用される界面活性剤にも特に限定ではなく、通常の乳化重合用の界面活性剤であれば使用することが出来る。具体的には例えばアルキル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルфон酸ナトリウム、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムなどの陰イオン性界面活性剤や、アルキルフェノール類、脂肪族アルコール類とプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとの反応生成物などの非イオン性界面活性剤などが示される。これらの界面活性剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。更に要すれば、アルキルアミン塩等の陽イオン性界面活性剤を使用してもよい。

【0034】このような共重合により得られる重合体ラテックスから通常の凝固と洗浄により、またはスプレー、凍結などによる処理により樹脂組成物が分離、回収される。

【0035】本発明のメタクリル系樹脂組成物は、特にフィルムとして有用であり、例えば通常の溶融押出し法であるインフレーション法やTダイ押出し法あるいはカレンダー法、さらには溶液キャスト法等により良好に加工される。フィルムの厚みは5～500μmが適当であり10～300μmが好ましい。

【0036】必要によりフィルムをエンボス加工をして加飾することも可能である。

【0037】本発明のメタクリル系樹脂組成物には着色のための無機または有機系の顔料、染料、熱や光に対する安定性を更に向上させるための抗酸化剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、抗菌・脱臭剤、滑剤などを単独または、2種以上組み合わせて添加してもよい。

【0038】また必要に応じ、メタクリル系樹脂（PMMA）、塩化ビニル系樹脂、AS樹脂、PET樹脂、PB-T樹脂を配合することも可能である。ブレンドの方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

【0039】また必要に応じて公知の方法により成形フィルム表面の光沢を低減させることができる。たとえば無機充填剤又は架橋性高分子粒子を混練する方法等で実施することができる。またエンボス加工により光沢を低減させることも可能である。

【0040】

【実施例】以下、実施例を示すが本発明を限定するものではない。尚、特に断りがない場合、実施例及び比較例の部は重量部、%は重量%を表す。尚、実施例及び比較

例中の測定、評価は、次の条件・方法により行なった。

(1) アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子 (B) の平均粒子径 : 0.02% のラテックス濃度に希釈した試料について 546 nm の波長で光線透過率より求めた。

(2) グラフト効率 : アクリル酸エステル系重合体 (a - 1) の重合の終了したものを塩析・凝固し樹脂成分を得てサンプルとした。サンプルをメチルエチルケトンに溶解させ、不溶分と可溶分とに分離し、不溶分を架橋弹性体とグラフト分として次式により求めた。

グラフト効率 (%) = ((ゴム・グラフト分の重量 - アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子 (B) の重量) / 混合物 (a - 1) の重量) × 100

(3) グラフト率 : メタクリル系樹脂組成物 (C) をメチルエチルケトンに溶解させ不溶分と可溶分とを分離し、不溶分を架橋弹性体とグラフト分として次式により算出した。

グラフト率 (%) = ((ゴム・グラフト分の重量 - アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子 (B) の重量) / アクリル酸エステル系架橋弹性体粒子 (B) の重量) × 100

(4) 還元粘度 : メチルエチルケトン可溶分を 0.3% N, N-ジメチルホルムアミド溶液で測定した。

(5) フィルム表面性 : 次の基準に従った。

○ 表面が均一でダイライン、フィッシュ・アイ認められず良好

△ 表面が不均一で、ダイライン、ヤケ、フィッシュ・アイ等が認められる

× 表面が不均一で、ダイライン、ヤケ、フィッシュ・アイ等が著しい

(6) カレンダー加工性 : 8インチ 2本ロールを用いて *30

実施例 1

攪拌機つき 81 重合装置に以下の物質を仕込んだ。

脱イオン水	200部
ソディウムジオクチルスルフォサクシネット	0.15部
エチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム	0.001部
硫酸第一鉄	0.00025部

重合機内を窒素ガスで充分に置換し実質的に酸素のない状態とした後、内温を 40°C にし、表 1 に示した单量体等の混合物 (b - 1) を仕込み、10 分間攪拌後ソディウムホルムアルデヒドスルフォキシレート 0.11 部を仕込み、重合を開始させた。1 時間後の重合転化率は 9.8% であった。1 時間後より表 1 に示した单量体等の混合物 (b - 2) を 10 部/時間の割合で連続的に添加し、添加終了後、更に 1 時間重合を継続しアクリル酸エステル系架橋弹性体粒子 (B) を得た。重合転化率は 9.5% であった。

[0042] その後ソディウムジオクチルスルフォサクシネット 0.25 部を仕込んだ後、内温を 80°C にし、表 1 に示した混合物 (a - 1) を 10 部/時間の割合で連続的に添加し、更に 1 時間重合を継続し、アクリル酸

* 180°C で 5 分間混練しロール表面への過度の密着・剥離を次の基準で評価した。

○ ロール表面に適度に密着し剥離性良好。

× ロール表面に過度に密着し剥離しにくい。

(7) ピカット軟化点 : フィルムをプレスし 3 mm 厚みの試験片を作成し ISO-R-306 に準拠して 1 kg 荷重で測定した。

(8) 伸び : フィルムをオートグラフにより JIS 1 号ダンベルに打ち抜き、JIS K 1173 に準拠して 0°C で引張スピード 1000 mm/分でチャック間の伸びを測定した。

(9) 耐溶剤性 : フィルムを 23°C で 5 時間エチルアルコールに浸漬後室温で乾燥し表面を観察し次の基準で評価した。

○ フィルム表面に変化が認められない

× フィルム表面に白化・溶解等の変化が認められる

(10) 表面傷付き性 : 鉛筆硬度を測定して指標とした。鉛筆硬度は JIS S 1005 記載の測定法に準拠して測定した。

(11) 白化/割れ : フィルムを 0.5 mm 厚さの鋼板に接着剤で貼合せたサンプルをフィルム外側にして接着面の曲率半径が鋼板の厚みの 1.5 倍になるよう 0°C で 180°C 折り曲げて観察し評価した。

白化 ○ 白化が認められない

× 白化が認められる

割れ ○ 割れが認められない

× 割れが認められる。

[0041]

エステル系重合体 (A - 1) を得た。重合転化率は 9.9%、グラフト効率は 7.0% であった。

[0043] さらにその後、表 1 に示した单量体等の混合物 (a - 2) を 10 部/時間の割合で連続的に添加し、更に 1 時間重合を継続し、メタクリル酸エステル系重合体 (A - 2) を経てメタクリル系樹脂組成物 (C) を得た。重合転化率は 9.9.0%、グラフト率は 11.0% であり、MEK 可溶分の還元粘度は 0.36 [d1/g] であった。

[0044] 得られたラテックスを酢酸カルシウムで塩析・凝固し、水洗、乾燥して樹脂粉末を得た。得られた樹脂粉末 100 重量部に対し、紫外線吸収剤としてチヌヴィン 1577 (チバスペシャルティーケミカルス社製) 1.0 重量部、酸化防止剤としてイルガノックス 1

077 (チバスペシャルティーケミカルス社製) 0.3
重量部、滑剤として Luwax E (BASF社製) 1.0
重量部、及び顔料としてカーボンブラック 1.0 重量部
を添加しパンバリーミキサーで混合し、カレンダー成形
機 (22インチ、逆L字型4本ロール) でサイドロール
・トップロールの温度 200°C、線速 30 m/分で成形
し 100 μm 厚みのフィルムを得た。このフィルムを用
いて種々の特性を評価した。結果を表1に示した。

【0045】実施例2、3、4、5および比較例1、*

* 2、3、4、5

実施例1と同様にして表1又は表2に示す混合物を仕込
みパウダーを得て同様に評価した。結果を表1と表2に
示した。

【0046】実施例6

実施例4と実施例5で得たパウダーを 1:1 の比率でブ
レンドし同様に評価した。結果を表1に示した。

【0047】

【表1】

		実施例					実施例 4と 実施例 5の 1:1 混合物
		1	2	3	4	5	
OSA(重量部)		0.27	0.27	0.24	0.12	0.8	
混合物(b-1)	重量部	10	10	5	10	10	
	BA (%)	100	100	100	100	100	
	MMA (%)	-	-	-	-	-	
	AIMA(重量部)	0.12	0.15	0.075	0.15	0.15	
	CHP(重量部)	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	
混合物(b-2)	重量部	20	20	20	20	20	
	BA (%)	100	100	100	100	100	
	MMA (%)	-	-	-	-	-	
	AIMA(重量部)	0.4	0.5	0.8	0.5	0.5	
	CHP(重量部)	0.04	0.04	0.04	0.040	0.040	
混合物(a-1)	重量部	10.5	17.5	25	10.5	10.5	
	BA (%)	50	50	40	50	50	
	MMA (%)	50	50	60	50	50	
	CHP(重量部)	0.045	0.075	0.11	0.045	0.045	
	tDM(重量部)	0.006	0.01	0.015	0.006	0.006	
混合物(a-2)	重量部	59.5	52.5	50	59.5	59.5	
	BA (%)	85	90	85	85	85	
	MMA (%)	15	10	15	15	15	
	CHP(重量部)	0.255	0.225	0.24	0.225	0.225	
	tDM(重量部)	0.034	0.03	0.029	0.034	0.034	
架橋弹性体(B)の平均 粒子径 [A]		750	750	700	1400	550	
A-1のグラフト効率(%)		80	88	91	88	85	
(A)のグラフト率(%)		110	125	140	125	125	
(A)中 MMA (%)		80	80	70	80	80	
の BA (%)		20	20	30	20	20	
還元粘度 [dl/g]		0.34	0.38	0.37	0.41	0.3	
添加剤	Tinuvin234(重量部)	2	2	0	0.00	0	0
	IR-1077(重量部)	0.4	0.4	0	0.00	0	0
	LuwaxE(重量部)	1	1	1	1.4	1	1
	カーボンブラック(重量部)	1	1	1	1.0	1	1
フィルム表面性	○	○	○	○	○	○	
カレンダー加工性	○	○	○	○	○	○	
ピカット軟化点(℃)	71	70	54	70	70	70	
伸び(%)	45	40	45	35	50	60	
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	
鉛筆硬度(表面傷付強度)	2B	2B	2B	2B	2B	2B	
白化	○	○	○	○	○	○	
破れ	○	○	○	○	○	○	

【0048】

【表2】

		比較例				
		1	2	3	4	5
OSA(重量部)		0.27	0.25	0.12	0.27	0.12
	重量部	10	10	5	10	5
混合物(b-1)	BA(%)	100	100	85	70	100
	MMA(%)	-	-	15	30	-
	AIMA(重量部)	0.05	0.15	0.15	0.12	0.15
	CHP(重量部)	0.02	0.02	0.005	0.02	0.005
混合物(b-2)	重量部	20	20	23	20	28
	BA(%)	100	100	85	100	100
	MMA(%)	-	-	15	-	-
	AIMA(重量部)	0.015	0.12	0.12	0.24	0.16
	CHP(重量部)	0.04	0.04	0.02	0.04	0.024
混合物(a-1)	重量部	10.5	17.5	20	-	35
	BA(%)	50	50	50	-	50
	MMA(%)	50	50	50	-	50
	CHP(重量部)	0.045	0.015	0.03	-	-
	tDM(重量部)	0.006	-	-	-	0.027
混合物(a-2)	重量部	59.5	52.5	52	70	32
	BA(%)	85	90	80	80	85
	MMA(%)	15	10	20	20	15
	CHP(重量部)	0.255	0.075	0.06	0.3	0.183
	tDM(重量部)	0.034	-	-	0.03	-
架橋弹性体(B)の平均 粒子径[Å]		750	750	1300	750	1300
A-1のグラフト効率(%)		50	85	45	-	85
(A)のグラフト率(%)		85	105	75	110	120
(A)中 MMA(%)		80	80	71.6	80	66.7
の BA(%)		20	20	28.4	20	33.3
還元粘度[dl/g]		0.35	1	0.52	0.34	0.42
添加剤	Tinuvin234(重量部)	0	0	0	0	0
	IR-1077(重量部)	0	0	0	0	0
	LuwaxE(重量部)	1	1.8	1	1	1
	カーボンブラック(重量部)	1	1	1	1	1
フィルム表面性	○		x	○	○	
カレンダー加工性	○		x	○	○	
ピカット軟化点[°C]	70		65	70	62	
伸び(%)	30		25	40	100	
耐溶剤性	x		x	○	x	
鉛筆硬度(表面傷付き性)	2B		4B	2B	4B	
白化	x		x	x	○	
破れ	○		x	x	○	

略号はそれぞれ下記の物質を表す。

OSA：ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム

BA：アクリル酸ブチル

MMA：メタクリル酸メチル

MEK：メチルエチルケトン

AIMA：アリルメタアクリレート

CHP：キュメンハイドロバーオキサイド

t DM：ターシャリードデシルメルカプタン

[0049]

【発明の効果】本発明のメタクリル酸エステル系樹脂組成物は金属等に積層され、2次加工される際、特に低温での応力白化、割れ等が発生することなく容易に加工でき、ブロッキングも発生せず、かつ耐擦り傷性、耐候性・耐溶剤性にも優れたフィルムを提供する。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA33X AA77 AD06 AF21
AF25 AH03 BC01
4F100 AB01B AK01B AK25A AL01A
AL04A AL05A AN02A AP01B
BA01 BA02 BA07 CA06 CA07
DE01A EJ05A GB07 JA05A
JB07 JJ03 JK07A JK08
JK09 JK12A JK13A JL01
JL09 YY00A
4J026 AA17 AA18 AA23 AA24 AA25
AA26 AA37 AA38 AA39 AA40
AA43 AA45 AA46 AA47 AA48
AA49 AA50 AA59 AA60 AA76
BA05 BA09 BA10 BA11 BA19
BA20 BA25 BA27 BA29 BA30
BA31 BA32 DA04 DA07 DA16
DB04 DB15 DB23 DB26 DB40
GA01